



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 467 039 A2**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 91108077.8

⑮ Int. Cl. 5: **B32B 27/34, A22C 13/00**

⑭ Anmeldetag: 18.05.91

⑯ Priorität: 26.05.90 DE 4017046

⑰ Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.01.92 Patentblatt 92/04

⑰ Erfinder: Stenger, Karl
Breslauer Strasse 22
W-6220 Rüdesheim(DE)
Erfinder: Saal, Marlene
Buchenweg 7
W-6501 Heidesheim(DE)

⑯ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

⑯ Mehrschichtige, schlauchförmige Verpackungshülle.

⑯ Die mehrschichtige, schlauchförmige Verpackungshülle für pastöses Füllgut, insbesondere künstliche Wursthülle, auf Basis von Polyamid, ist aufgebaut aus einer äußeren Schicht auf Basis von aliphatischem Polyamid, aliphatischem Copolyamid oder einer Polymermischung aus wenigstens einer dieser Verbindungen, einer wasserdampfdichten mittleren Schicht aus Polyolefin und haftungsvermittelnder Komponente und einer vorzugsweise gegenüber Sauerstoff dichten inneren Schicht auf Basis von aliphatischen und/oder teilaromatischen Polyamiden und/oder aliphatischen und/oder teilaromatischen Copolyamiden.

Die Erfindung bezieht sich auf eine mehrschichtige, schlauchförmige Verpackungshülle für pastöses Füllgut, insbesondere auf eine künstliche Wursthülle, auf Basis von Polyamid.

Hüllen auf Basis von Polyamid werden in zunehmendem Maße zur Verpackung von Lebensmittel, insbesondere als künstliche Wursthüllen, eingesetzt. Für diesen Zweck wird für verschiedene Wursttypen 5 ein Hüllensmaterial verlangt, das eine niedrige Wasserdampfdurchlässigkeit aufweist, so daß der Gewichtsverlust beim Lagern der Wurst infolge Wasserabgabe der Wurstmasse möglichst gering bleibt. Die Wurst zeigt dann auch nach längerer Lagerung eine faltenfreie, eng anliegende Hülle, zwischen der Wurstmasse und der Hüllenninnenseite entstehen keine Zwischenräume, die zu Geleeabsatz der Wurstmasse führen. Für diesen Zweck ist es bekannt, die Polyamidschicht mit einer Polymerschicht zu kombinieren, welche eine 10 niedrigere Wasserdampfdurchlässigkeit als die Polyamidschicht aufweist. Für andere Lebensmittel ist dagegen die Sauerstoffdurchlässigkeit dieser Verbundfolien noch zu hoch. Wurstmasse vom Leberwursttyp verfärbt sich durch Sauerstoffzutritt, so daß diese Hüllen für diese Wursttypen nicht geeignet sind. Zur Herabsetzung der Sauerstoffdurchlässigkeit ist deshalb in der Polyamidfolie zusätzlich eine Sauerstoff- 15 Barrièreschicht erforderlich.

Die EP-A-0 305 959 beschreibt eine mehrschichtige Polyamidfolie, die z.B. in Form eines heißsiegelfähigen Beutels zur Verpackung von Fleisch und Geflügel vorgesehen ist. Sie besteht aus einer Barrièreschicht für Sauerstoff aus einem amorphen teilaromatischen Copolyamid (PA 6/6T), welches aus Einheiten von Hexamethylendiamin, Terephthalsäure und Isophthalsäure besteht. Diese Copolyamidschicht bildet die Kernschicht der Folie. Sie ist beidseitig von Polyolefinschichten umgeben, welche eine Wasserdampfsperre 20 bilden, wobei die innere Polyolefinschicht den Austritt von Feuchtigkeit aus dem verpackten Lebensmittel in die Kernschicht aus Copolyamid verhindern soll. Polyolefinschichten sind jedoch als Innenseiten von Wursthüllen von Nachteil, denn sie führen zu einer unzureichenden Haftung zwischen Wurstmasse und Wursthüllinnenwand und fördern den Geleeabsatz.

Dieses Problem hatte bereits die EP-A-0 127 296 (= US-A-4,606,922) zu lösen versucht. Dort wurde 25 vorgeschlagen, für die Innenseite einer mehrschichtigen Polyamidfolie ein Ionomeres vorzusehen und die Innenseite mit ionisierender Strahlung zu behandeln. Die DE-A-38 16 942 (= US-A-4,888,223) gibt bei einer mehrschichtigen Polyamidhülle zur Vermeidung der Faltenbildung die Lehre, die innenseitige Schicht aus Polyolefinharz mit Koronaentladung zu behandeln und gegebenenfalls mit Stärkepulver zu bestreuen. Diese 30 Vorschläge zeigen somit den Nachteil, daß zur Verhinderung von Faltenbildung und Geleeabsatz zwischen Wurstmasse und Hüllenninnenseite eine zusätzliche Vorbehandlung der Hülle auf ihrer Innenseite erforderlich ist.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, eine schlauchförmige Verpackungshülle auf Basis von Polyamid anzugeben, welche nach dem Füllen an dem umhüllten Füllgut, insbesondere Wurstmasse, haften bleibt. Die Hülle soll sich problemlos als künstliche Wursthülle, insbesondere für Koch- und Brühwurst, einsetzen lassen. Sie soll eine gegenüber Wasserdampf und Luftsauerstoff verringerte 35 Durchlässigkeit aufweisen. Würste mit dieser Umhüllung sollen selbst nach 4- bis 6-wöchiger Lagerzeit keinen merklichen Feuchtigkeitsverlust zeigen, der sich in einer Abnahme des Gewichts der Wurst und durch fältiges Aussehen bemerkbar macht, noch soll sich durch Abstellen der Hülle von der Wurstmasse zwischen Hüllwand und Wurstmasse Gelee absetzen. Die Hülle soll auch zur sauerstoffdichten Verpackung von luftempfindlichen Gütern, wie z.B. Wurstmassen vom Leberwursttyp, geeignet sein, so daß sie 40 sich während der Lagerzeit nicht verändern, insbesondere nicht in unansehnlicher Weise verfärbten.

Diese Aufgabe wird gelöst durch die in Anspruch 1 angegebene Verpackungshülle. Die abhängigen Ansprüche geben zweckmäßige Weiterbildungen der Hülle an.

Die Hülle zeigt eine für mehrschichtige Verpackungshüllen aus Polyamid mit guten Barriereeigenschaften vergleichsweise dünne Wandstärke. Sie liegt vorzugsweise bei maximal etwa 60, insbesondere maximal 45 Mikrometer. Die Untergrenze liegt bei etwa 30 Mikrometer. Das Schlauchkaliber wird dem Verwendungszweck entsprechend angepaßt. Bei Verwendung der Hülle für Koch- und Brühwürste beträgt das Schlauchkaliber im allgemeinen 30 bis 160, insbesondere 40 bis 135 mm.

Die Verpackungshülle besteht aus wenigstens drei Schichten, nämlich einer äußeren, einer mittleren und einer inneren Schicht, wobei die äußere und die innere Schicht aus Polyamiden und die mittlere Schicht aus einer Polymermischung mit Polyolefin besteht.

Die äußere Schicht hat gewöhnlich die größte Dicke im Vergleich mit den beiden anderen Schichten. Die Dicke beträgt im allgemeinen 14 bis 48 μm bei einer Gesamtdicke der Folie von 30 bis 60 μm . Diese Schicht kann deshalb im allgemeinen als die eigentliche Trägerschicht der mehrschichtigen Hülle betrachtet werden. Gewöhnlich ist sie aus einer einzigen Schicht aufgebaut. Sie zeigt eine vergleichsweise hohe Wasseraufnahmefähigkeit.

Die äußere Schicht nimmt beim Brühen oder Kochen der Wurst Wasser auf, welches beim anschließenden Abkühlen und Lagern der Wurst wieder abgegeben wird. Dadurch schrumpft die äußere Schicht beim

Trocknen, so daß die Wursthüle an der abgekühlten Wurst eng und faltenfrei anliegt. Da die Hülle durch die mittlere Schicht praktisch wasserdicht und wasserdampfundurchlässig ist, kann die äußere Schicht auch keine Feuchtigkeit aus der Wurstmasse aufnehmen.

Die äußere Schicht besteht im wesentlichen aus einem aliphatischen Polyamid, aliphatischem Copolyamid oder einer Polymermischung aus wenigstens einer dieser Verbindungen.

Das aliphatische Polyamid ist ein Homopolykondensat aus aliphatischen primären Diaminen, insbesondere mit 4 bis 8 C-Atomen, und aliphatischen Dicarbonsäuren, insbesondere mit 4 bis 10 C-Atomen oder ein Homopolymerisat von Omega-Aminocarbonsäuren mit 6 bis 12 C-Atomen oder deren Lactame. Das aliphatische Copolyamid enthält die gleichen Einheiten und ist z.B. ein Polymeres auf Basis von einem oder verschiedenen aliphatischen Diaminen und einer oder verschiedenen aliphatischen Dicarbonsäuren und/oder einem oder verschiedenen Omega-Aminocarbonsäuren bzw. deren Lactame. Beispiele für geeignete Dicarbonsäuren sind Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure und Dodecandicarbonsäure, geeignete Diamine sind Tetra-, Penta-, Hexa- und Octa-methylen-diamin, besonders bevorzugt ist Hexamethylen-diamin. Ein Beispiel für Omega-Aminocarbonsäuren ist 11-Aminoundecansäure, Beispiele für Lactame sind Epsilon-Caprolactam und Omega-Laurinlactam. Besonders bevorzugte aliphatische Polyamide sind Polycaprolactam (PA 6) und Polyhexamethylenadipinamid (PA 66) oder Mischungen aus diesen Polyamiden. Das aliphatische Copolyamid enthält verschiedene der genannten Einheiten. Ein bevorzugtes aliphatisches Copolyamid besteht aus Caprolactam-, Hexamethylen-diamin- und Adipinsäureeinheiten (PA 6/66).

Die äußere Schicht der schlauchförmigen Verpackungshülle zeigt eine höhere Wasseraufnahmefähigkeit als die mittlere Schicht und in bevorzugter Ausführungsform auch als die innere Schicht, so daß sie sich als Wursthüle vor dem Füllvorgang gut wässern läßt und die erforderliche Geschmeidigkeit zeigt. Die mittlere Schicht mit der verringerten Wasseraufnahmefähigkeit verstärkt dagegen die Barriereeigenschaften der inneren Schicht. Besonders geeignet für die äußere Schicht sind deshalb PA 6 und PA 66, die auch in Mischung mit anderen wasseraufnahmefähigen Polymeren, auch mit Polyester, vorliegen. Durch den Zusatz von Polyester wird die biaxiale Streckung des Schlauches erleichtert, d.h. die erforderliche Reckkraft wird überraschenderweise herabgesetzt, und auch die Festigkeit der Hülle wird insgesamt erhöht.

Polyester sind bekanntlich Kondensationsprodukte von Diolen und aromatischen Dicarbonsäuren, insbesondere Terephthalsäure und gegebenenfalls zusätzlich Isophthalsäure. In geringem Umfang kann der Polyester mit aliphatischen Dicarbonsäuren, wie z.B. Adipinsäure, modifiziert sein. Die Diole sind insbesondere aliphatische Verbindungen der Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ ($n=2-8$), wie Äthylenglykol, 1,4-Butylen-glykol, 1,3-Propylen-glykol oder Hexamethylen-glykol, und alicyclische Verbindungen wie 1,4-Cyclohexandimethanol. Ganz besonders bevorzugt wird Polybutylterephthalat in der Polymermischung verwendet. Der Anteil des Polyesters beträgt gewöhnlich 5 bis 15 Gew.-% bezogen auf die Polymermischung der äußeren Schicht der Verpackungshülle.

Es ist im Einzelfall zweckmäßig, die äußere Polyamidschicht durch Zusatz auch von anderen, mit dem Polyamid bzw. mit dem Polyamidgemisch verträglichen Polymeren bis zu einem Anteil von 25 Gew.-% zu modifizieren. Geeignete zusätzliche Polymere sind beispielsweise auch Polyolefine, d.h. Homo- oder Mischpolymere von alpha-Olefinen mit 2 bis 8 C-Atomen, insbesondere Ethylen, Propylen und Butylen, vorzugsweise Polyethylen, insbesondere LDPE und LLDPE, sowie modifizierte Polyolefine mit funktionellen Gruppen, wie sie in der mittleren Schicht als geeignete haftungsvermittelnde Komponente eingesetzt werden, z.B.

Polyolefine mit Carboxyl-Resten, also Gruppen, die aus Säuren, Estern, Anhydriden und Salzen von Carbonsäuren bestehen. Das Polyolefin und das modifizierte Polyolefin verbessern die Haftung der äußeren Schicht mit der mittleren Schicht und erhöhen die Geschmeidigkeit der Hülle. Sie sind allerdings im allgemeinen maximal nur mit 3 bis 10 Gew.-% in der äußeren Schicht vorhanden, um die Wasseraufnahmefähigkeit und die Festigkeit der äußeren Schicht nicht wesentlich zu beeinträchtigen. Gegebenenfalls enthält die äußere Schicht übliche Additive, z.B. Mattierungsmittel, um den Glanz herabzusetzen. Ferner zeigt die äußere Schicht gute Farbhaftung und läßt sich problemlos vollflächig bedrucken.

Die mittlere Schicht der Verpackungshülle zeigt praktisch keine Wasserdampfundurchlässigkeit und nimmt auch kein Wasser auf. Für diesen Zweck sollte die mittlere Schicht eine Mindestdicke von 2 μm aufweisen. Im allgemeinen ist eine Dicke von 5 bis 25 μm ausreichend, um die bei Wursthülen für Brüh- und Kochwurst geforderte Wasserdampfundurchlässigkeit zu erreichen.

Die mittlere Schicht besteht aus einem oder mehreren polyolefinischen Verbindungen und einem Mittel, welches die Haftung zwischen den beiden Polyamidschichten und der dazwischen liegenden Polyolefinschicht verbessert. Dieses Mittel ist entweder weitgehend homogen über dem gesamten Querschnitt der mittleren Schicht verteilt oder befindet sich zumindest in den Grenzflächen zu den benachbarten Polyamidschichten. Im ersten Fall ist die mittlere Schicht aus einer einzigen Schicht aufgebaut, im zweiten Fall besteht die mittlere Schicht vorzugsweise aus einem Polyolefinkern und jeweils einer Schicht aus

Polyolefin/Haftvermittler oder nur Haftvermittler auf den beiden Oberflächen des Polyolefinkerns, so daß sich im ersten Fall eine insgesamt dreischichtige, im zweiten Fall eine insgesamt 5-schichtige Struktur der Hülle ergibt. Im Hinblick auf die angestrebte geringe Gesamtdicke der Schlauchwand von kleiner als 60 µm und dem geringen Schlauchkaliber wird zur Vermeidung von Schwierigkeiten bei der Konstruktion geeigneter Coextrusionsdüsen die dreischichtige Struktur bevorzugt. In der bevorzugten dreischichtigen Ausführungsform wird die haftungsvermittelnde Komponente nicht als eigene Schicht zwischen der mittleren und der äußeren bzw. zwischen der mittleren und der inneren Schicht vorgesehen, vielmehr wird diese Verbindung in die mittlere Schicht eingearbeitet. Dadurch wird die Bindekraft zwischen der mittleren Polyolefinschicht und den angrenzenden Polyamidschichten erhöht, so daß bei der Coextrusion der drei Schichten ein fester Verbund entsteht, der selbst unter Heißwassereinwirkung beim Brühen der Wurst keine Schichttrennung erfährt.

Der Anteil dieser haftungsvermittelnden Komponente beträgt im allgemeinen 5 bis 50, insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf die in der mittleren Schicht vorliegende Polymermischung. Es ist allerdings zu beachten, daß sich die Wasserdampfdurchlässigkeit der mittleren Schicht durch die funktionellen Gruppen des Haftvermittlers im allgemeinen etwas vergrößert, weshalb dieser Zusatz möglichst gering sein sollte. Im allgemeinen sind deshalb 20 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Polymermischung der mittleren Schicht, ausreichend.

Das Polyolefin der mittleren Schicht ist gewöhnlich ein Homopolymeres von Ethylen oder Propylen oder ein Mischpolymeres von linearen Alpha-Olefinen mit 2 bis 8 C-Atomen oder eine Mischung aus diesen Polymeren. Geeignete Mischpolymere sind C_2/C_3 - und C_3/C_4 -Copolymere sowie $C_2/C_3/C_4$ -Terpolymere, z.B. eine Mischung aus C_3/C_4 -Copolymer und $C_2/C_3/C_4$ -Terpolymer.

Die haftungsvermittelnde Komponente ist ein Mittel, wie es zur Herstellung von coextrudierten Verbunden aus polaren und unpolaren Kunststoffen wie Polyamid und Polyolefin bekannt ist. Es besteht gewöhnlich aus einem mit funktionellen Gruppen modifizierten Polyolefinharz, welches aus Ethylen- und/oder Propylen-Einheiten, gegebenenfalls auch noch weiteren linearen Alpha-Olefinen mit 3 bis 10 C-Atomen, aufgebaut ist. Die olefinische Kette gewährleistet die Verträglichkeit mit dem Polyolefin der mittleren Schicht und die Extrudierbarkeit der haftungsvermittelnden Komponente. Die funktionellen Gruppen sind insbesondere Einheiten von Vinylacetat, Vinylalkohol, ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren wie Acrylsäure und Methacrylsäure sowie ihre Ester und Salze, insbesondere Na- und Zn-Salze, ferner auch ethylenisch ungesättigte Carbonsäure-Anhydridgruppen. Sie führen zu einer ausreichenden Benetzbarkeit der Polyamid- und der Polyolefinschmelze bei der Coextrusion, so daß ein festhaftender Verbund entsteht.

Geeignete Haftvermittler bestehen insbesondere aus Ppropfpolymeren, Copolymeren oder Terpolymeren mit Ethylen- oder Propylen-Einheiten mit wenigstens einem Comonomeren aus der Gruppe umfassend (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylsäureester (Ester von n-Alkanolen mit 1 bis 6 C-Atomen, z. B. Butylacrylat), Ethylenvinylacetat und/oder Maleinsäureanhydrid. Der Anteil der Einheiten mit funktionellen Gruppen beträgt gewöhnlich 3 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des haftvermittelnden Polymeren. Zu den modifizierten Polyolefinharzen gehört auch gummimodifiziertes Polyethylen.

Sofern die Hülle eingefärbt werden soll, ist es zweckmäßig, den Farbstoff oder die Farbpigmente in die Mittelschicht einzuarbeiten, so daß diese mit dem Füllgut nicht in direkten Kontakt treten. Diese Maßnahme hat den Vorteil, daß der Streckprozeß durch die nukleierende Wirkung von Farbpigmenten nicht gestört wird. Ferner hat sich gezeigt, daß sich Farbpigmente in der Mittelschicht besonders leicht und gleichmäßig dispergieren lassen.

Die innere Schicht besteht in einer Ausführungsform aus aliphatischem Polyamid, aliphatischem Copolyamid oder einer Polymermischung aus wenigstens einer dieser Verbindungen. Auch weitere Polymere, z.B. Polyolefine, Polyester oder Ionomere können bis zu einem Anteil von 15 Gew.-% in der inneren Polyamidschicht vorhanden sein. Diese Schicht besteht somit aus einem Polymeren oder einer Polymermischung, wie sie oben bereits für die äußere Schicht beschrieben worden ist. Das aliphatische Polyamid der inneren Schicht zeigt allerdings vorzugsweise eine niedrigere Wasseraufnahmefähigkeit als das aliphatische Polyamid der äußeren Schicht. Für die Innenschicht werden deshalb zweckmäßigerweise aliphatische Polyamide mit relativ langen Methylenketten wie z. B. PA 11 oder PA 12 oder Copolyamide mit diesen Einheiten eingesetzt. Durch den Zusatz von Ionomeren zu dem aliphatischen Polyamid läßt sich die Haftung der Innenschicht zur Wurstmasse verbessern. Die Schicht aus aliphatischem Polyamid bzw. Copolyamid verhindert den direkten Kontakt zwischen Polyolefin und Wurstmasse. Die Sauerstoffbarriereeigenschaft dieser inneren Schicht ist allerdings vergleichsweise gering. Wenn die Hülle eine verringerte Sauerstoffdurchlässigkeit aufweisen soll, besteht die innere Schicht aus einem teilaromatischen Polyamid und/oder teilaromatischem Copolyamid. Das teilaromatische Polyamid bzw. Copolyamid besteht aus aliphatischen und aromatischen Einheiten.

In einer ersten Ausführungsform des teilaromatischen Polyamids bilden die Diamineinheiten überwie-

gend oder ausschließlich die aromatischen Einheiten. Beispiele für diese Einheiten sind Xylylendiamin- und Phenylendiamin-Einheiten. Die Dicarbonsäure-Einheiten dieser Ausführungsform sind dagegen überwiegend oder ausschließlich aliphatisch und enthalten gewöhnlich 4 bis 10 C-Atome. Bevorzugte aliphatische Dicarbonsäure-Einheiten sind Sebazinsäure und Azelainsäure, insbesondere Adipinsäure.

5 In einer zweiten Ausführungsform des teilaromatischen Polyamids bilden die Diamineinheiten überwiegend oder ausschließlich die aliphatischen Einheiten, während die Dicarbonsäureeinheiten überwiegend oder vollständig aus Resten von aromatischen Dicarbonsäuren, insbesondere Isophthalsäure und Terephthalsäure bestehen. Die aliphatischen Diamineinheiten bestehen gewöhnlich aus 4 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise aus Caprolactam- und/oder Hexamethylendiamin-Einheiten. Das bevorzugte teilaromatische Copolyamid der zweiten Ausführungsform besteht aus Caprolactam- und/oder Hexamethylendiamin-Einheiten sowie Terephthalsäure- und/oder Isophthalsäure-Einheiten, es ist insbesondere PA 6/6T.

Die erste Ausführungsform des teilaromatischen Polyamids bzw. Copolyamids enthält gegebenenfalls bis zu 5 Mol-% aliphatische Diamin-Einheiten und bis zu 5 Mol-% aromatische Dicarbonsäure-Einheiten. Ebenso kann die zweite Ausführungsform des teilaromatischen Polyamids bzw. Copolyamids bis zu 5 Mol-% aromatische Diamin-Einheiten und bis zu 5 Mol-% aliphatische Dicarbonsäure-Einheiten enthalten.

15 Es hat sich allerdings gezeigt, daß Innenschichten aus reinem teilaromatischem Polyamid und/oder reinem teilaromatischem Copolyamid relativ steif und hart sind und dazu führen, daß die aufeinanderliegenden Innenseiten der flachgelegten Hülle zum gegenseitigen Verkleben neigen. Durch die Einwirkung von feuchtem Füllgut besteht zudem die Gefahr, daß dieses Material versprödet.

20 Es ist deshalb gerade bei Verwendung der Hülle als Wursthülle von Vorteil, wenn die innere Schicht noch zusätzlich aliphatische Polyamide und/oder aliphatische Copolyamide enthält. Insbesondere wenn das teilaromatische Polyamid bzw. Copolyamid aus der genannten zweiten Ausführungsform besteht, liegt das teilaromatische Polyamid in Mischung mit einem gesättigten linearen aliphatischen Polyamid und/oder einem gesättigten linearen aliphatischen Copolyamid vor. Eine Hülle mit einer inneren Schicht aus dieser 25 Polyamidmischung ist außerdem besonders gut biaxial verstrechbar.

25 Dieses zusätzliche aliphatische Polyamid in der Polymermischung der inneren Schicht besteht aus dem Reaktionsprodukt einer aliphatischen Dicarbonsäure, vorzugsweise mit 4 bis 10 C-Atomen, mit aliphatischen primären Diaminen, vorzugsweise mit 4 bis 8 C-Atomen. Beispiele für geeignete Dicarbonsäuren sind Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure und Dodecanedicarbonsäure, geeignete Diamine sind Tetra-, Penta-, Hexa- und Octa-methylendiamin, besonders bevorzugt ist Hexamethylendiamin. Weiterhin kann das zusätzliche aliphatische Polyamid der Polyamidmischung auch aus Einheiten von Omega-Aminocarbonsäuren mit 6 bis 12 C-Atomen oder deren Lactamen aufgebaut sein, beispielsweise von 11-Aminoundecansäure, Epsilon-Caprolactam oder Omega-Laurinlactam. Die aliphatischen Copolyamide in der Mischung mit dem teilaromatischen Polyamid bzw. Copolyamid enthalten verschiedene der genannten Einheiten des 30 aliphatischen Polyamids. Ein bevorzugtes aliphatisches Copolyamid besteht aus Caprolactam-, Hexamethylendiamin- und Adipinsäure-Einheiten. Besonders bevorzugt sind PA 6, PA 66, PA 6/66, PA 11 und PA 12 oder Mischungen dieser Polymeren als zusätzliche Komponente neben dem teilaromatischen Polyamid und/oder Copolyamid in der inneren Schicht.

35 Der Anteil des teilaromatischen Polyamids und/oder Copolyamids in der inneren Schicht beträgt vorzugsweise 5 bis 85, insbesondere 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Polymermischung aus teilaromatischen und aliphatischen Polyamiden und Copolyamiden. In diesem Bereich des Mischungsverhältnisses wird eine geschmeidige und dennoch sauerstoffundurchlässige Innenschicht erzielt. Mit zunehmendem Anteil des teilaromatischen Polyamids/Copolyamids erhöht sich andererseits die Haftung der Wurstmasse an der Hülleinnensewand, so daß durch die Erhöhung des Anteils des teilaromatischen 40 Polyamids/Copolyamids auch in dieser Hinsicht die Hülleigenschaften variiert werden können.

45 Die Herstellung der Schlauchhülle erfolgt vorzugsweise durch Coextrusion der die einzelnen Schichten bildenden Polymeren durch eine ringförmige Düse, z.B. mit einer Anlage wie sie in der EP-A-0 305 874 beschrieben ist. Durch die biaxiale Streckung wird die Hülle orientiert und zeigt infolgedessen ausgezeichnete Deformationsbeständigkeit und elastisches Rückdehnungsvermögen. Die Streckung erfolgt bei 70 bis 95 °C in einem Streckverhältnis von 2,4 bis 3,8, jeweils in Längs- und Querrichtung. Das Flächenstreckverhältnis beträgt 7 bis 12. Zur Verbesserung der Dimensionsstabilität wird nach dem Strecken gegebenenfalls eine teilweise oder vollständige Thermo fixierung durchgeführt. Diese erfolgt gewöhnlich bei 120 bis 160 °C. Infolge Thermo fixierung zeigt die Folie bei Wärmeeinwirkung bis etwa 90 °C nur einen relativ geringen Schrumpf von kleiner als 20, insbesondere kleiner als 15 % in Längs- und Querrichtung.

50 Die Verpackungshülle läßt sich problemlos zu Wursthüllen verarbeiten. Der Raffvorgang läßt sich überraschenderweise ohne Zusatz von Antiblockmitteln durchführen. Es ist ausreichend, wenn nur die üblichen Raffhilfsmittel wie Paraffinöl und Wasser verwendet werden. Die Raffalten werden nach dem Entraffnen und Füllen der Hülle vollständig entfernt und sind an der fertiggestellten Wurst nicht mehr

erkennbar.

Die Hülle läßt sich prall und faltenfrei mit Wurstmasse ausfüllen, ohne daß durch den Fülldruck unerwünschtes Ausbeulen der Hülle oder Delaminierung der Schichten erfolgt. Selbst bei schweren Würsten mit einem Kaliber von größer als 100 mm und einer Länge von größer als 60 cm ist beim anschließenden Garprozeß auf eine Kerntemperatur von 80 °C keine Bildung von langen Zipfeln, keine birnenförmigen Deformationen und keine "bag-in-bag"-Bildung zu beobachten. Die erhaltenen Würste sind zylinderförmig und zeigen einen gleichförmigen Querschnitt. Aufgrund der hohen Materialfestigkeit und des ausgezeichneten elastischen Rückstellvermögens entfällt ein kostenaufwendiges Abkühlen der Würste in kaltem Wasser. Es genügt ein kurzes, intervallmäßiges Kühl duschen mit nachfolgender Abkühlphase an der Luft.

Aufgrund der erhöhten Wasserdampfbarriere läßt sich eine Brühwurst mit der erfindungsgemäßen Hülle über einen Zeitraum von mindestens 8 Wochen ohne gravierenden Gewichtsverlust und ohne Faltenbildung lagern. Im Falle von Kalbsleberwurstfüllungen tritt im Vergleich zu streckorientierten PA 6-Hüllen (von gleicher Folienstärke) die Vergrauung des Wurstgutes wesentlich später ein, was auf eine verbesserte Sauerstoffbarriere zurückzuführen ist.

Würste mit der erfindungsgemäßen Hülle lassen sich glatt und ohne Einreißen anschneiden. Beim spiralförmigen Abschälen der Hülle tritt keine Schichttrennung ein.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert. Prozentangaben sind in Gewichtsprozent.

20

Beispiel 1

Mittels üblicher Coextrusionstechnik wird über 3 Einschneckenextruder und nachgeschalteter Coextrusions-Runddüse ein 3-schichtiges Rohr vom Aufbau:

25

Außenschicht: PA 6 (Grilon F 47)

Mittelschicht: Dryblend aus 80 % HDPE (Lupolen 2441

30

D)

20 % Haftvermittler auf Basis von LLDPE/Methacrylsäure-Copolymer

35

(Plexar OH 002)

Innenschicht: PA 6 (Grilon F 47)

40 mit einem Durchmesser von 23 mm und einer Gesamtwandstärke von 0,35 mm geformt. Die Einzelschichtdicken betragen dabei:

Außenschicht: 220 µm

Mittelschicht: 90 µm

Innenschicht: 40 µm.

45 Dieses Rohr wird mittels IR-Strahlung innerhalb von 2 Sekunden auf Strecktemperatur (etwa 80 °C) gebracht.

Durch Aufbringen eines Drucks von etwa 1 bar ins Innere des erwärmten Rohres wird dieses biaxial um einen Flächenfaktor von 8,6 verstreckt und in einer zweiten Blase thermofixiert, flachgelegt und aufgewickelt.

50 Die Dicke der resultierenden Folie beträgt 40 µm. Eine Bestimmung der Einzelschichtdicken gibt:

25 µm Außenschicht

10 µm Mittelschicht

5 µm Innenschicht.

Beispiel 2

Ein 3-schichtiges Rohr wird analog dem Beispiel 1 mit einem Aufbau von:

Außenschicht: PA 6 (Grilon F 47)
Mittelschicht: Dryblend aus 80 % HDPE (Lupolen 2441
5 D)
und 20 % Haftvermittler auf
Basis von LLDPE/Meth-
10 acrylsäure-Copolymer
(Plexar OH 002)
Innenschicht: Dryblend aus 70 % PA 6 (Grilon F 47)
15 und 30 % PA 6I/6T (Grivory
G 21)

hergestellt und ebenso wie im Beispiel 1 zum Schlauch gestreckt und thermofixiert. Die Schichtdickenverteilung entspricht Beispiel 1.

20 Als Vergleichsbeispiele wurden
a) ein einlagiger Schlauch aus einem orientierten Polyamid/Polybutylenterephthalat-Blend (oPAxPBT-
Blend) gemäß DE-A-34 36 682,
b) ein unorientierter einlagiger Blassschlauch aus Polyamid-12 (PA-12) und
25 c) eine Mehrschichthülle mit dem Aufbau Polyamid-Haftvermittler-Polyethylen (PA/HV/PE) gemäß DE-A-
38 16 942

hergestellt.

20 Tabelle 1 enthält mechanische Kennwerte und die Barriereeigenschaften dieser Hölle. Tabelle 2 zeigt den anwendungstechnischen Vergleich anhand von Fleischwurst- bzw. Leberwurstfüllungen. Die vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Hölle zeigten sich insbesondere bei der anwendungstechnischen Beurteilung.

35

40

45

50

55

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1: Beschreibung mechanischer Kenndaten und Barriereeigenschaften

| | WD ¹⁾ [g/m ² d] 28 °C/85 % r.F. | O ₂ [cm ³ /m ² d] 23 °C/55 % r.F. | Reißfestigkeit ²⁾ | | Reißdehnung ³⁾ | | Nicht elastischer Anteil der Folie nach Füllprozeß | Haltkraft (nach 15'/ 80 °C heißem Wasser) |
|------------------------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|------------------------------|-------|---------------------------|------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| | | | lang | quer | lang | quer | | |
| Beispiel 1 | 5.5 | 19.7 | > 80 | > 100 | > 80 | > 80 | 0.6 | keine mech. Trennung möglich wie Bsp. 1 |
| Beispiel 2 | 5.7 | 10.5 | > 80 | > 100 | > 80 | > 80 | 0.6 | - |
| OPAS-PBT-Blend Gemeß 3436682 | 12 | 20 | > 150 | > 140 | > 100 | > 60 | 0.6 | - |
| UOPA 12 | 7.5 | 8.4 | 45-55 | 300 - | 400 | 1.9 | partielle mech. Trennung in zwei Schichten möglich | |
| PA/IV/PE Gemeß DE 3816942 A1 | 3.5 | 35 | > 50 | > 70 | > 50 | > 50 | 6.4 | |

- 1) Wasserdampfdurchlässigkeit WD, gemessen nach DIN 53 122
- 2) Sauerstoffdurchlässigkeit, gemessen nach DIN 53 380 bei 23 °C und 53 % rel. Feuchte
- 3) DIN 53 455
- 4) durch Aufnahme von Druck-Dehnkurve, wie in DE 32 27 945 beschrieben

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

Tabelle 2: Anwendungstechnische Beurteilung anhand von Fleischwurst- und Leberwurststellungen in Kalber 63

| | Foli- und Brühprozeß | Lagerung nach 12 Wochen 1) Faltenbildung [S/Hoch] | Anschneid- und Schälverhalten | Brüthaltung beurteilt an Fleisch- wurst | Vergrauung 2) |
|------------------------------------|----------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Beispiel 1 | A | 0 | c | gute Brüthaltung kein Geleebatz wie Bsp. 1 | keine Vergrauung wie Bsp. 1 |
| Beispiel 2 | A | 0 | c | gute Brüthaltung kein Geleebatz wie Bsp. 1 | keine Vergrauung wie Bsp. 1 |
| EP06981 Bländ gemäß 3436662 | A | 0,3 | d | wie Bsp. 1 | wie Bsp. 1 |
| uOPA 12 | B | 0,5 | d | wie Bsp. 1 | wie Bsp. 1 |
| PA/HV/PE gemäß DE 3016942 A1 | B | 0 | e | sehr gute Brüthaltung teilweise bleibt Brat größtenteils an der Hölle hafte, kein Geleebatz | erste Vergrauung nach 2-wöchiger Lagerung |

1) Lagerung bei 4 °C/75 % rel. Feuchte

2) Beurteilung an Leberwurst, gelegt an Licht bei 4 °C/75 % rel. Feuchte über 12 Wochen

Beurteilung Foli- und Brühprozeß A) prall und faltenfrei AusÖlten, ohne Ausbeulung und Schichtdelamination
B) prall und faltenfrei AusÖlten mit Neigung zur Bildung von langen Zipfeln und
birnenförmiger Deformation

Beurteilung Anschneid-
und Schälverhalten

C) kontrolliertes Anschneiden, ohne Einrisse und kontinuierliches, kontrolliertes Abschälen ohne
Delamination der Schichten möglich

D) kontrolliertes Anschneiden und kontinuierliches, kontrolliertes Abschälen möglich

E) kontrolliertes Anschneiden mit teilweiser Delamination der Schichten, kontrolliertes
und kontinuierliches Abschälen nicht möglich, es erfolgt eine Schichtdelamination

55 Patentansprüche

1. Mehrschichtige, schlauchförmige Verpackungshülle für pastöses Füllgut, insbesondere künstliche Wursthülle, auf Basis von Polyamid, dadurch gekennzeichnet, daß sie im wesentlichen aus einer

äußereren Schicht auf Basis von aliphatischem Polyamid, aliphatischem Copolyamid oder einer Polymermischung aus wenigstens einer dieser Verbindungen, einer mittleren Schicht aus Polyolefin und haftungsvermittelnder Komponente und einer inneren Schicht auf Basis von aliphatischen und/oder teilaromatischen Polyamiden und/oder aliphatischen und/oder teilaromatischen Copolyamiden aufgebaut ist.

- 5 2. Hülle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere polymere Schicht im wesentlichen aus einem Polyamid oder Copolyamid mit aliphatischen Dicarbonsäure-Einheiten, vorzugsweise mit 4 bis 10 C-Atomen, insbesondere Adipinsäure-Einheiten, und aliphatischen Diamin-Einheiten, vorzugsweise mit 4 bis 8 C-Atomen, insbesondere Hexamethylendiamin-Einheiten, und/oder Einheiten von Omega-Aminocarbonsäuren mit 6 bis 12 C-Atomen oder deren Lactamen, insbesondere 11-Aminoundecansäure, Omega-Laurinlactam und Caprolactam, oder aus einer Polymermischung mit wenigstens einem dieser Polyamide und/oder Copolyamide aufgebaut ist.
- 10 15 3. Hülle nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Schicht aus einer Mischung von Polyamid und/oder Copolyamid und bis zu 25 Gew.-% weiteres Polymeres, bezogen auf die Polymermischung, vorzugsweise Polyolefine, insbesondere Polyethylen, Ionomeren oder Polyester, insbesondere Polybutylenterephthalat, besteht.
- 20 25 4. Hülle nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyolefin der mittleren Schicht im wesentlichen aus einem Homopolymeren von Ethylen oder Propylen, Mischpolymeren von linearen alpha-Olefinen mit 2 bis 8 C-Atomen oder Mischungen aus diesen Polymeren besteht.
- 25 30 5. Hülle nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyolefin aus Mischpolymeren mit Einheiten von Ethylen/Propylen, Ethylen/Propylen/Butylen oder Propylen/Butylen oder aus Mischungen dieser Polymeren besteht.
- 30 35 6. Hülle nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Schicht aus einer Mischung des Polyolefins und der haftungsvermittelnden Komponente besteht, welche 5 bis 50, insbesondere zu 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf die Polymermischung, der haftungsvermittelnden Komponente enthält.
- 35 40 7. Hülle nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die haftungsvermittelnde Komponente der mittleren Schicht auf Basis von mit funktionellen Gruppen modifiziertem Polyolefinharz aufgebaut ist.
- 40 45 8. Hülle nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die innere Schicht aus einem oder mehreren teilaromatischen Polyamiden und/oder teilaromatischen Copolyamiden aus aliphatischen Diamineinheiten, vorzugsweise mit 4 bis 8 C-Atomen, insbesondere Caprolactam- und/oder Hexamethylendiamin-Einheiten, und aromatischen Dicarbonsäureeinheiten, insbesondere Isophthalsäure- und/oder Terephthalsäureeinheiten, und/oder aus linearen aliphatischem Polyamid und/oder aliphatischem Copolyamid aufgebaut ist.
- 45 50 9. Hülle nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die innere Schicht aus einem oder mehreren teilaromatischen Polyamiden und/oder teilaromatischen Copolyamiden aus aromatischen Diamineinheiten, insbesondere Xylylendiamin- und/oder Phenylendiamin-Einheiten, und aliphatischen Dicarbonsäure-Einheiten, vorzugsweise mit 4 bis 10 C-Atomen, insbesondere Adipinsäure-Einheiten, und/oder linearen aliphatischem Polyamid und/oder aliphatischem Copolyamid, aufgebaut ist.
- 50 55 10. Hülle nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der gesamte Anteil des teilaromatischen Polyamids und/oder Copolyamids 5 bis 85, insbesondere 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Mischung aus teilaromatischen und aliphatischen Polyamiden und Copolyamiden der inneren Schicht, beträgt.
- 55 11. Hülle nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die innere Schicht als lineares aliphatisches Polyamid oder Copolyamid eine der in Anspruch 2 genannten Polymeren enthält.
12. Hülle nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer dreischichtigen

EP 0 467 039 A2

coextrudierten und biaxial streckorientierten Schlauchfolie besteht, die gegebenenfalls thermofixiert ist.

13. Hülle nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Wanddicke 30 bis 60, vorzugsweise 40 bis 50, Mikrometer beträgt, wobei der Anteil der äußeren Schicht 45 bis 80 %, der mittleren Schicht 5 bis 40 % und der inneren Schicht 2 bis 35 % beträgt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55